

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60188468  
PUBLICATION DATE : 25-09-85

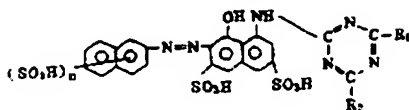
APPLICATION DATE : 08-03-84  
APPLICATION NUMBER : 59042829

APPLICANT : NIPPON KAYAKU CO LTD;

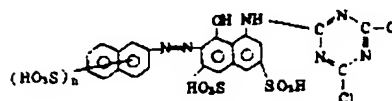
INVENTOR : OTA SHINJI;

INT.CL. : C09B 29/30 C09D 11/00

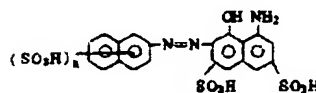
TITLE : MONOAZO COMPOUND AND  
WATER-BASED RECORDING FLUID  
CONTAINING THE SAME



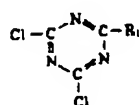
I



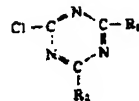
II



III



IV



V

ABSTRACT : NEW MATERIAL: Monoazo compounds of formula I, wherein  $R_1$ ,  $R_2$  are each carboxyl, sulfonamide, anilino, phenoxy, amino, etc.;  $n$  is 1, 2.

USE: Water, an org. solvent, a surfactant, etc. are mixed with said monoazo compd. to obtain a water-based. recording fluid. Pref. the ingredients are mixed in such a proportion as to give a recording fluid composed of 0.5~30wt% said monoazo compd., 2~50wt% solvent and 40~90wt% water.

PREPARATION: A compd. of formula II in the free form, a compd. of  $R_1$ -H and a compd. of  $R_2$ -H are condensed in an aq. medium in any order. Alternatively, a compd. of formula III in the free form is condensed with a compd. of formula IV or V in an aq. medium to obtain the desired compd.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-188468

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)9月25日  
 C 09 B 29/30 7433-4H  
 C 09 D 11/00 7342-4J  
 審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 モノアゾ化合物及びそれを含有する水性記録液

⑯ 特 願 昭59-42829

⑰ 出 願 昭59(1984)3月8日

⑱ 発 明 者 山 中 信 行 東京都品川区大井2-3-13  
 ⑲ 発 明 者 松 浦 敏 彦 桶川市下日出谷827-6  
 ⑲ 発 明 者 大 田 真 治 川口市江戸袋838-3  
 ⑳ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

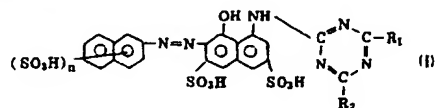
明 細 書

1. 発明の名称

モノアゾ化合物及びそれを含有する水性記録液

2. 特許請求の範囲

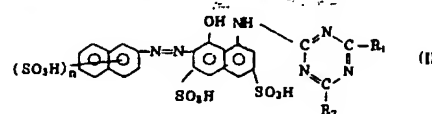
(1) 遊離酸として式(I)



〔式(I)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々独立にカルボキシル基、スルホン酸基、スルホンアミド基、メチル基又は塩素原子で置換されていてもよいアニリノ基；N-メチルアニリノ基；スルホン酸基又はメチル基で置換されていてもよいフェノキシ基；炭素数4以内のアルキル基又はアルカノール基で置換されていてもよいアミノ基；モルホリノ基；メトキシ基又はエトキシ基を表わす。又nは1又は2を表わす。〕

で表わされるモノアゾ化合物

(2) 遊離酸として式(II)

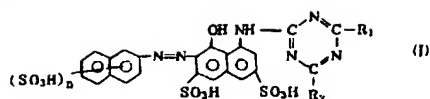


〔式(II)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々独立にカルボキシル基、スルホン酸基、スルホンアミド基、メチル基又は塩素原子で置換されていてもよいアニリノ基；N-メチルアニリノ基；スルホン酸基又はメチル基で置換されていてもよいフェノキシ基；炭素数4以内のアルキル基又はアルカノール基で置換されていてもよいアミノ基；モルホリノ基；メトキシ基又はエトキシ基を表わす。又nは1又は2を表わす。〕  
 で表わされるモノアゾ化合物を含有することを特徴とする水性記録液。

3. 発明の詳細な説明

本発明はモノアゾ化合物及びそれを含有した水性記録液に関する。更に詳しくは遊離酸とし

て式(I)



〔式(I)において $R_1$ ,  $R_2$ は各々独立にカルボキシ基、スルホン酸基、スルホンアミド基、メチル基又は塩素原子で置換されていてもよいアニリノ基；N-メチルアニリノ基；スルホン酸基又はメチル基で置換されていてもよいフェノキシ基；炭素数4以内のアルキル基又はアルコール基で置換されていてもよいアミノ基；モルホリノ基；メトキシ基又はエトキシを表わす。〕

又 $n$ は1又は2を表わす。〕  
で表わされるモノアゾ化合物及びそれを含有する水性記録液に関する。

従来、筆記用、スタンプ用、ジェットインク用等に使用される水性記録液用色素としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料が用いられている。しかしながら印字、印刷又は筆記された文字の耐光・耐水性、更には記録液調製用溶剤

- 3 -

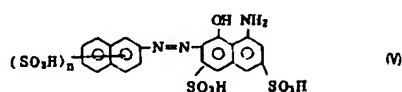
〔式中 $n$ は前記式(I)におけると同じ意味を表わす。〕

で表わされる化合物と次式(III)及び(IV)

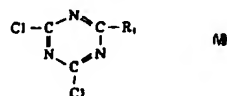


〔式(III)及び(IV)において $R_1$ ,  $R_2$ は前記と同じ意味を表わす。〕

で表わされる化合物を任意の順序で水媒質中で縮合させる(2次縮合及び3次縮合)か、遊離酸として式(V)



〔式(V)において $n$ は前記と同じ意味を表わす〕  
で表わされる化合物と水媒質中で式(VI)



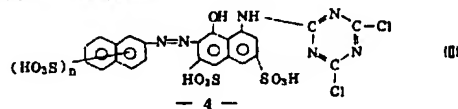
〔式(VI)において $R_1$ は前記と同じ意味を表わす〕

との相溶性等水性記録液用色素に要求される諸性質の全てを満足する染料は極めて少ない。

特に赤色系色素について考えてみると、それらのうちキノン系染料は耐光・耐水性は良いが溶剤に対する溶解度が不十分であり、またアゾ系染料は溶剤のうちの水に対する溶解度はよいが耐光性、有機溶剤との相溶性が悪いというような長所、短所を有しており、水性記録液用色素として満足な結果を与えるものは少ない。

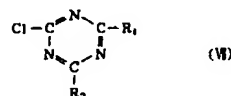
そこで本発明者らは水性記録液用色素(染料)として要求される諸性質を兼ね備えた赤色染料を製出すべく鋭意研究を行った結果前記式(I)で表わされるモノアゾ化合物がこれを水性記録液として使用した場合、耐水性、溶剤との相溶性はもとより耐光性においても充分満足しうるものであることを見出し本発明を完成させた。

本発明の前記式(I)で表わされるモノアゾ化合物は例えば遊離酸として式(II)



- 4 -

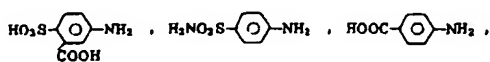
で表わされる化合物と縮合し(2次縮合)、次いで式(IV)で表わされる化合物と縮合する(3次縮合)か、式(V)で表わされる化合物と式(VII)

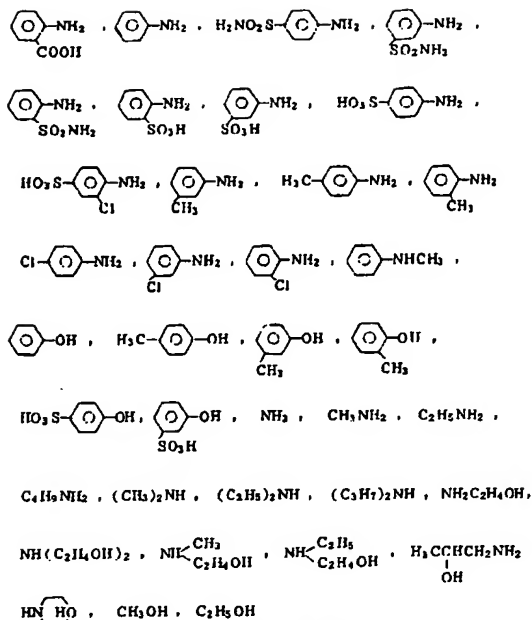


〔式(VII)において $R_1$ ,  $R_2$ は前記と同じ意味を表わす〕

で表わされる化合物とを水媒質中で縮合する(3次縮合)ことによってえられる。

前記製法において2次縮合はpH3~10、温度15~60℃より好ましくはpH5~8、温度20~40℃で、又3次縮合はpH4~11、温度40~90℃より好ましくはpH5.5~10、温度50~80℃で行われる。又式(III)、(IV)で表わされる化合物の具体的な例としては次のものが挙げられる。





式(I)で表わされる化合物は縮合反応が終了したのち反応液を酸析して遊離酸の形で、又常法によって反応液中でリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、脂肪族アミン塩

- 7 -

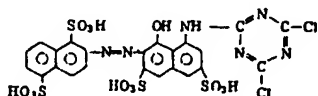
のが望ましい。更に水性記録液の溶解安定性を良くする目的で、アニオン系又はノニオン系界面活性剤を水性記録液に対し0.1～2重量%用いてもよい。

本発明のモノアゾ化合物を用いて調製された水性記録液は筆記、スタンプ、インクジェット等に用いられ堅牢度のすぐれた赤色系の筆記体、印字、印刷物を与える。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例においてカルボキシル基、スルホン酸基は遊離の形で表わすものとする。

#### 実施例 1.

式



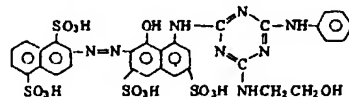
で示される化合物 4.3 重量部 (以下部とは重量部を示す) を水 40.0 部に溶解させ、15～45℃、

等にて代え、必要に応じて塩析を行ってから分別することによって与えることができる。水性記録液調製の為には遊離酸であってもその塩であっても全く同じような効果を与える。

本発明のモノアゾ化合物は公知方法に従い水、有機溶剤、界面活性剤等と共に混和して水性記録液とすることが出来る。水性記録液調製に用いる有機溶剤としては水と相溶性があり、スルホン基含有のアゾ化合物に対する溶解力がたかく、かつ適度の吸湿性を有するものが好ましく例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルカルピトール、エチルカルピトール等のカルピトール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類等が用いられる。そして本発明のモノアゾ化合物 0.5～3.0 重量%、溶剤 2～5.0 重量%、水 4.0～9.0 重量%を含有するように記録液を調製する

- 8 -

pH 2.0～6.0 3 時間でアニリン 4.6 部と縮合し、(2 次縮合)更にモノエタノールアミン 3.6 部を加え、温度を 65℃に保ち、pH 9.0～10.5 で 3 時間縮合反応を行った(3 次縮合)。この反応液に塩酸 2.5 部を加え、固形分を分別、乾燥して 4.5 部の下記式で示されるモノアゾ化合物を得た。



$\lambda_{\text{max}}$  545 nm (純水中で測定、以下同じ)

#### 実施例 2.

実施例 1 で得られたモノアゾ化合物	5 部
ジエチレングリコール	10 部
トリエチレングリコール	5 部
プロピレングリコール	10 部
ノイゲン P (第一工業製薬製、ノニオン系界面活性剤)	0.2 部
水	69.8 部

を混合、攪拌した後、工業用伊紙で伊過し水性記録液を得た。次いでシャープ製 IO-700 (イン

クジェット式カラープリンター)を用いてこの記録液<sup>(1)</sup>の印刷物を作成しカーボンフェードメーターで印刷物の耐光性を測定した。すぐれた耐光堅牢度を示し、又この印刷物は耐水性についてもすぐれた結果を与えた。

実施例 4～20.

実施例 1 に準じた方法で次の表の化合物を製造した。表には構造式とその  $\lambda_{\max}$  を示した。又これらの化合物を用いて実施例 2 と同様にして水性記録液を調製し前記カラープリンターにより印刷し赤色系の印刷物をえた。

実施例	構造式	$\lambda_{\max}$ (nm)
4		545
5		540

実施例	構造式	$\lambda_{\max}$ (nm)
6		540
7		540
8		545
9		545
10		548
11		540

- 11 -

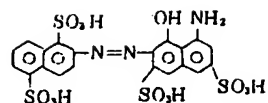
- 12 -

実施例	構造式	$\lambda_{\max}$ (nm)
12		540
13		545
14		545
15		545
16		545

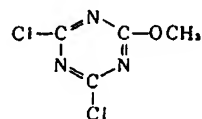
実施例	構造式	$\lambda_{\max}$ (nm)
17		545
18		540
19		545
20		545

## 実施例 2 1.

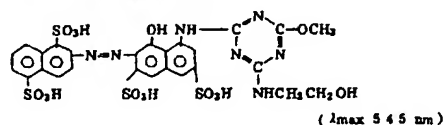
式



で示される化合物 3 6 部を水 3 0 0 部に溶解させ  
温度 1 5 . ~ 3 0 ℃、pH 2.0 ~ 6.5 で下記式



の化合物 9 部と 2 時間反応させ ( 2 次 縮 合 )、更  
にモノエタノールアミン 3.6 部を加え、温度を  
6 5 ℃に保ち、pH 9.0 ~ 1 0.5 で 3 時間反応させ  
た ( 3 次 縮 合 )。次いでこの反応液に塩酸 2 5 部  
を加え固形分を分別分離、乾燥し、4 0 部の下記  
式のモノアゾ化合物をえた。



- 15 -

## ( 使用 例 )

実施例 2 でえられた水性記録液を市販のインキ  
未充填フェルト製サインペンに充填し普通紙上に  
筆記した。この記録液による筆跡は鮮明な赤色を  
呈し、この耐光、耐水堅牢度がすぐれていた。又  
フェルトに前記の水性記録液をしみこませゴム印  
を用いて捺印したところ赤色の印字がえられこの  
印字の耐光、耐水堅牢度がすぐれていた。

特許出願人 日本化薬株式会社

## 実施例 2 2 ~ 2 3.

実施例 2 1 に準じた方法で次の表の化合物を製  
造した。表には構造式とその  $\lambda_{max}$  を示した。又こ  
れらの化合物を用いて実施例 2 と同様にして水性  
記録液を調製し前記カラープリンターにより印刷  
し赤色系の印刷物をえた。

実施例	構 造 式	$\lambda_{max}$ (nm)
22		545
23		540
24		545

- 16 -

BEST AVAILABLE COPY